

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/027788 A1(51)国際特許分類⁷: H01B 1/06, H01M 10/40, C07C 217/08, 311/48, H01G 9/058, 9/038267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁目2番3号
日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/011978

(74)代理人: 小島 隆司 (KOJIMA,Takashi); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(22)国際出願日: 2003年9月19日 (19.09.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(81)指定国(国内): AE, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:
特願2002-274348 2002年9月20日 (20.09.2002) JP

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日清紡績株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番11号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

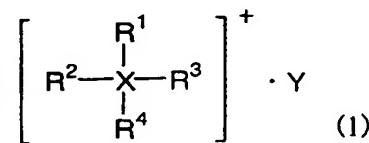
(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 圓尾 龍哉 (MARUO,Tatsuya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 丸金 祥子 (MARUKANE,Shoko) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 増田 現 (MASUDA,Gen) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台一丁目2番3号 日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 佐藤 貴哉 (SATO,Takaya) [JP/JP]; 〒

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE, ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITORS, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELLS

(54)発明の名称: 非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池



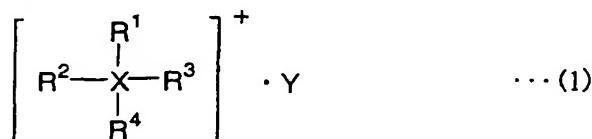
(57)Abstract: A nonaqueous electrolyte comprising both an ionic fluid which is represented by the general formula (1) and takes a liquid form at 50°C or below and an ionically conductive polymer. This electrolyte brings about secondary cells and electrical double layer capacitors which are excellent in charge/discharge efficiency, stability, low-temperature characteristics, and so on: (1) wherein R¹ to R⁴ are each independently alkyl having 1 to 5 carbon atoms or an alkoxyalkyl group represented by the general formula: R' -O- (CH₂)_n- (wherein R' is methyl or ethyl and n is an integer of 1 to 4), or any two of R¹ to R⁴ may form a ring, with the proviso that at least one of R¹ to R⁴ is an alkoxyalkyl group described above; X is nitrogen or phosphorus; and Y is a monovalent anion.

WO 2004/027788 A1

/統葉有/

(57) 要約:

下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなる非水電解質。これにより、充放電効率、安定性および低温特性等に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを与える非水電解質が得られる。



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

10/528053

DME REQUESTED 17 MAR 2005

WO 2004/027788

PCT/JP2003/011978

1

明 紹 書

非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池

技術分野

5 本発明は、非水電解質並びにこの非水電解質を用いた電気二重層キ
ヤバシタおよび非水電解質二次電池に関する。

背景技術

イオン性化合物は、通常、プラスに帶電したカチオンとマイナスに帶電したアニオンとが、静電気的に引き合って結晶を構成している。
このイオン性化合物は水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温溶融塩またはイオン性液体と呼ばれている。¹⁵一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中の取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

このような状況下、1992年にWilesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空気中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

このような背景から、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特許文献1（特開平8-245828号公報）、特許文献2（特開平10-265673号公報）および特許文献3（特開平10-265674号公報）では、常温溶融塩（イオン性液体）と高分子化合物（およびリチウム塩）とを含む高分子化合物複合体を用いた固体電解質が開示され、このような高分子化合物複合体を用いた固体電解質は、液体の電解質使用時における漏液が発生し易いという問題を改善することが可能である。

上記各特許文献では、環状アミジンオニウム塩、ピリジンオニウム塩、有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩などを常温溶融塩として用いているが、これらの常温溶融塩は、その電位窓がそれほど広くないため、二次電池等の充放電時に塩が還元分解を受け易いため、劣化し易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

また、上記常温溶融塩は、凝固点が比較的高いことから、電池等の低温特性を高めるという点において、未だ不充分である。

さらに、上記高分子化合物複合体を用いた電解質には、高分子自体にイオン導電性がない、または乏しいため、高分子複合体にした際にイオン導電性が大きく低下してしまうという問題もある。

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体および高分子化合物を含み、充放電効率、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を与える非水電解質、並びにこの非水電解質を備えた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

25

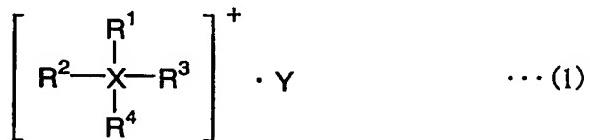
発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状

を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低い温度においても液体の性状を示し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池等の充放電時に還元分解を受けにくいということを見いだすとともに、このイオン性液体とイオン導電性高分子化合物とを含む非水電解質を電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池の非水電解質として用いることで、充放電効率に優れ、しかも、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池等が得られることを見いだし、本発明を完成した。

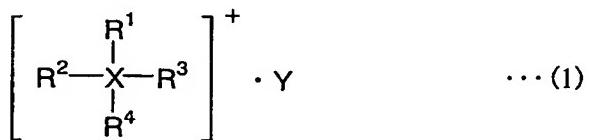
すなわち、本発明は、

- 10 1. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質、



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

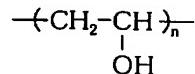
2. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質、



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアル

キル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基(R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1~4の整数である。)を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 R^1 ~ R^4 の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。)

3. リチウム塩を含むことを特徴とする1または2の非水電解質、
4. 前記リチウム塩が、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiCF_3SO_3$ または $LiCF_3CO_2$ であることを特徴とする3の非水電解質、
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする1~4のいずれかの非水電解質、
6. 前記イオン導電性高分子の25°C、1MHzにおける比誘電率が5~50であることを特徴とする1~5のいずれかの非水電解質、
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする1~6のいずれかの非水電解質、
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする1~6のいずれかの非水電解質、
9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする1~6のいずれかの非水電解質、



… (2)

(式中、 n は20~10,000の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリ

ビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度2.0以上の高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、



5 (式中、nは20～10,000の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、R⁵C O - 基(式中、R⁵は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、R⁵S i₃ - 基(R⁵は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、H(O R⁶)_m - 基(R⁶は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

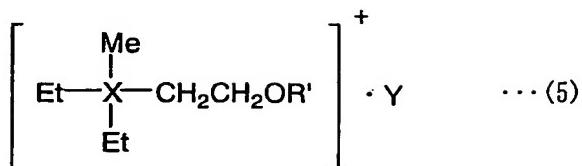


15

12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする1～11のいずれかの非水電解質、

13. 前記Xが、窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴とする1～12のいずれかの非水電解質、

20 14. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする1～12のいずれかの非水電解質、



[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

5 15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする1～14のいずれかの非水電解質、

16. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

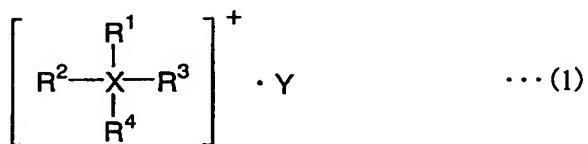
本発明によれば、低い温度においても液体の性状を示すとともに、広い電位窓を有するイオン性液体とイオン導電性高分子とを含む非水電解質であるから、イオン導電性および安定性等に優れており、この非水電解質を二次電池および電気二重層キャパシタの電解質として用いることで、充放電効率、安定性、サイクル維持率および低温特性等に優れた二次電池およびキャパシタを得ることができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

[非水電解質]

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体状態のものである。



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、R¹～R⁴の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい、なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成してもよい。

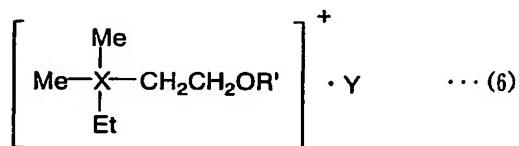
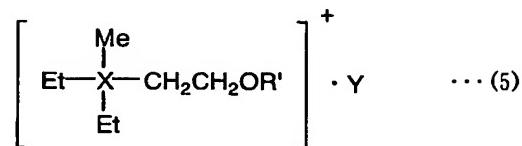
また、R' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記nは1～4の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、1～2が好ましく、特に、n=2が好ましい。

また、R¹～R⁴のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、Xに窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、

一方、Xにリン原子を採用した場合には、ペントメチレンホスフィン(ホスホリナン)環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

特に、置換基として、上記R'がメチル基であり、nが2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(5)で示される4級塩、ならびに置換基として、2つのメチル基、エチル基およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(6)で示される化合物も好適に用いることができる。



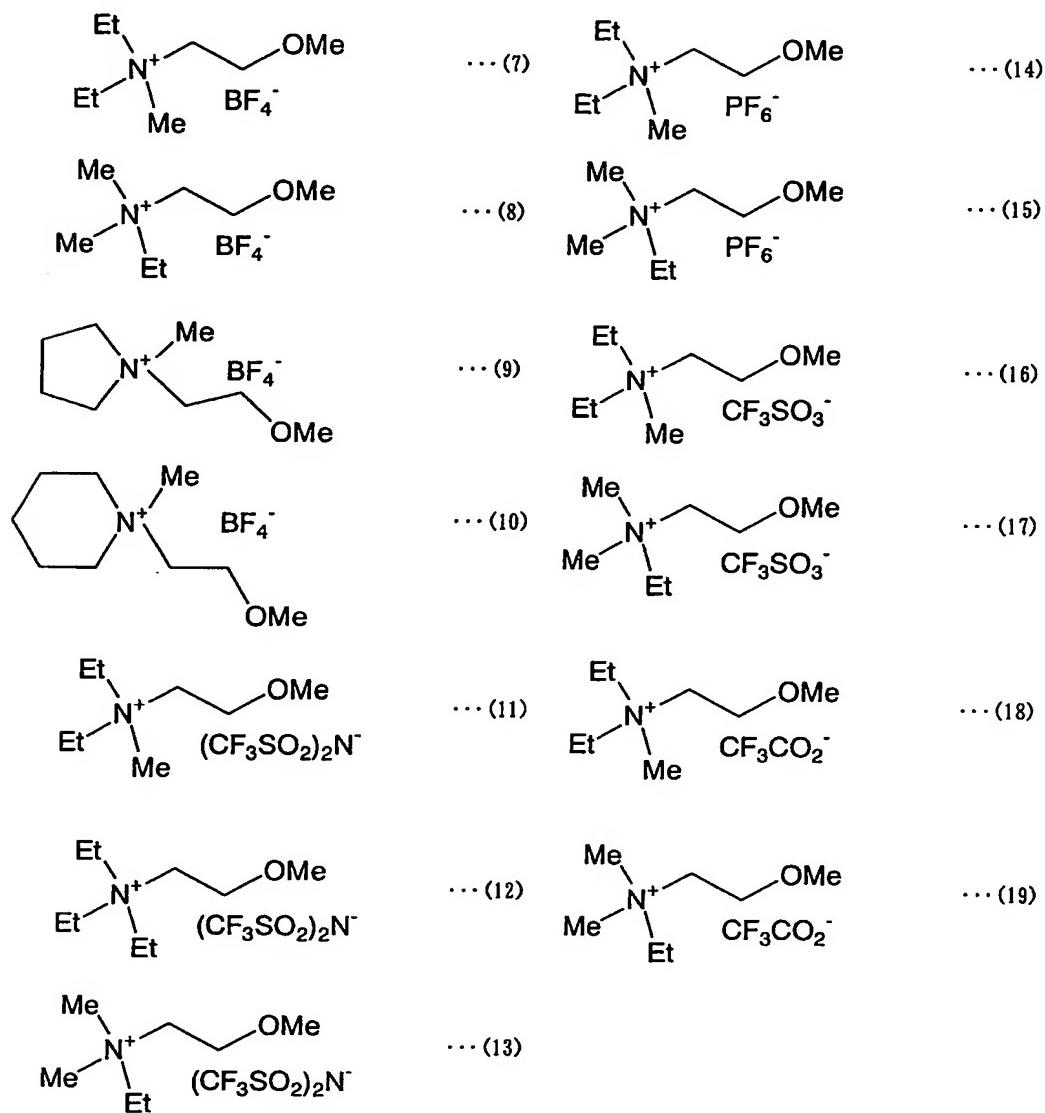
10

[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、B
15 F₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AlCl₄⁻、HSO₄⁻、C
I O₄⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のアニオンを用いることができるが、解離度や安定性等を考慮すると、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻を用いることが好ましい。

これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、(CF₃SO₂)₂N⁻を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、PF₆⁻よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、BF₄⁻を用いることが好ましい。

本発明において、好適に用いられるイオン性液体の具体例としては、以下の化合物(7)～(19)が挙げられる(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)。



上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて

加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた4級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、4級アンモニウム塩を得ることができる。
5

具体例として、4級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4級
10 アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、
15 必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよ
20 い。

上記イオン性液体は、50℃以下で液体状態あり、好ましくは25℃以下、特に15℃以下で液体状態であることが好ましい。非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、通常50℃から-10℃程度で使用されるため、この温度範囲で液体状態ではないイオン性液体を使用することに意味がない。また、より低い温度で液体状態であるほど非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの使用温度範囲が広がるので好ましい。
25

なお、本発明のイオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体等と比較して低い温度におい

ても液体の性状を示すので、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

5 また、上記イオン性液体は、広い電位窓を有しており、それ自体充放電時に還元分解を受けにくいため、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい電解質が得られ、その結果、安定性の高い二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

本発明に係る第1の非水電解質は、上述したイオン性液体と、イオ
10 ネ導電性高分子とを含んでなるものである。

ここで、イオン導電性高分子としては、特に限定されるものではないが、高いイオン導電性を発現するという点から、非結晶性の高分子であることが好ましい。

また、一般的に、カチオンとアニオンとの解離は極性が大きなマト
15 リックス中で大きく促進されることから、極性の大きなポリマーと混合した方が、イオン導電性を大きくすることができる。このような点から、イオン導電性高分子として、25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50、特に10～50のものを用いることが好ましい。なお、高分子マトリックスの極性を高めるために、高分子中に双極子モーメ
20 ントの大きな置換基を導入することが好ましく、このような置換基としてシアノ基等が好ましく用いられる。

以上の性質を兼ね備えたイオン導電性高分子として、(a)ヒドロキシアルキル多糖誘導体、(b)オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c)ポリグリシドール誘導体、(d)シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e)熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

上記(a)ヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、

②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

上記(b)オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物を好適に用いることができる。



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くの塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バインダー成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を充分に發揮できる。

上記式(2)で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物（ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコ

ール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

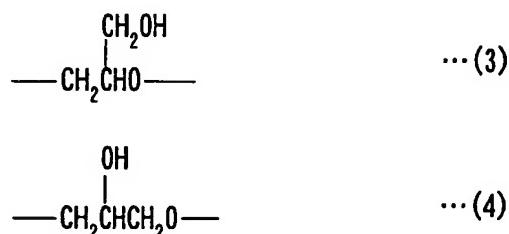
ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。

上記(c)ポリグリシドール誘導体は、下記式(3)で示される单

位（以下、A単位という）と、下記式（4）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。



5 ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

10 上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10, 000個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA : B = 1 / 9 ~ 9 / 1, 好ましくは3 / 7 ~ 7 / 3である。なお、A, B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

15 さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲルfiltrationクロマトグラフィー（G P C）を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量（M_w）が好ましくは200 ~ 730, 000、より好ましくは200 ~ 100, 000、さらに好ましくは600 ~ 20, 000のものである。また、平均分子量比（M_w / M_n）が1. 1 ~ 2. 0、より好ましくは1. 1 ~ 1. 0である。

これら上記高分子化合物（a）～（c）は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1 ~

10 の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基 (R^5 は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換一価炭化水素基) 、 $R^{5_3}Si-$ 基 (R^5 は上記と同じ) 、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基 (リン原子含有基) から選ばれる 1 種または 2 種以上の一価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができる。

ここで、炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、
10 t-ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

この場合、上記高分子化合物 (a) ~ (c) の水酸基を極性の高い
15 置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる (誘電率が高まる) ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

上記高分子化合物 (a) ~ (c) の誘電率を上げるために、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物 (a) ~ (c) と、水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

25 このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基 (R^5 は上記と同じ) などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、高分子化合物（a）～（c）に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^5_3Si- 基（ R^5 は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

R^5_3Si- 基としては、 R^5 が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^5 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

なお、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、実質的に全ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

上記（d）シアノ基置換一価炭化水素基置換ポリビニルアルコール誘導体としては、上述の一般式（2）で示される分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されたものを好適に用いることができる。

この高分子化合物は、側鎖が比較的短いものであるため、電解質の粘度を低く抑えることができる。

このような高分子化合物としては、シアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基等で水酸基の一部または全部が置換されたポリビニルアルコールが挙げられ、側鎖が短いという点を考慮すると、特にシアノエチルポリビニルアルコールが好適である。

なお、ポリビニルアルコールの水酸基をシアノ基置換一価炭化水素基で置換する手法としては、公知の種々の方法を採用できる。

上記（e）熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、（A）ポリオール化合物と、（B）ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて（C）

鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

(A) 成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このようないくつかの(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

(B) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えは、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

なお、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂においては、(A)成分のポリオール化合物100重量部に対して(B)成分のポリイソシアネート化合物を5～200重量部、好ましくは20～100重量部添加し、(C)成分の鎖伸長剤を1～200重量部、好ましくは5～100重量部添加する。

以上で説明した第1の非水電解質には、リチウム塩を添加することもできる。この場合、リチウム塩としては、非水電解質二次電池等で用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃またはLiCF₃CO₂を用いることが好ましい。

また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、0.05～3mol/L、好ましくは0.1～2mol/Lである。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池やキャパシタの製造が困難になる虞がある。

さらに、必要に応じて上記電解質に環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エ斯特ル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混

合物等を添加して用いることもできる。

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート（P C）、エチレンカーボネート（E C）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートや、ビニレンカーボネート（V C）などが挙げられる。⁵ 鎮状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート（D M C）、メチルエチルカーボネート（M E C）、ジエチルカーボネート（D E C）等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎮状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎮状エーテルとしては、¹⁰ 例えば、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。リン酸エステルとしては、¹⁵ 例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーザルオロエチル）、2-エトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オン、²⁰ 2-メトキシエトキシ-1, 3, 2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、²⁵ 例えば、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも、環状炭酸エステル、リン酸エステル、またはこれらの混合物を用いることが好適である。

以上説明したように本発明の非水電解質によれば、所定のイオン性液体を含むものであるから、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、この非水電解質は、従来公知のイオン性液体よりも広い電位

窓を有するものであるから、イオン性液体自体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池等のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。さらに、上記イオン性液体が、従来公知のイオン性液体よりも低い温度においても液体の性状を示すので、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。

また、上記非水電解質は、上述した導電性高分子化合物を含んでいるから、高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固に接着する機能をも充分に発揮することができる。

本発明に係る第2の非水電解質は、上述したイオン性液体およびイオン導電性高分子と、分子内に反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化させてなるものである。なお、本発明における固化とは、ゲル化をも含む概念である。

すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池やキャパシタ等の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物とイオン導電性高分子とを添加し、この化合物の反応により高分子を形成させるものである。

特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中が2個以上の反応性二重結合を有していると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

さらに、本発明の非水電解質においては、上記反応性二重結合を2個以上有する化合物に加えて上述した導電性高分子化合物を添加しているので、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目 (semi-interpenetrating Polymer Network; (semi-IPN)) 構造を有

する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。

なお、この第2の非水電解質においても、上記第1の非水電解質で説明したのと同様のリチウム塩を組成物中に添加することができ、その添加量も上述と同様の範囲とすることができる。

また、イオン導電性高分子としても、上記第1の非水電解質で説明したものと同様の高分子を使用することができる。このイオン導電性高分子の添加量としては、特に限定されるものではないが、重量比で、
〔イオン導電性高分子／反応性二重結合を有する化合物〕 = 0. 00
1 ~ 0. 1、特に、0. 003 ~ 0. 005
の範囲内とすることが好ましい。

さらに、必要に応じて上記第1の非水電解質で説明したのと同様の環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混合物等を添加して用いることもできる。

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200 ~ 1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

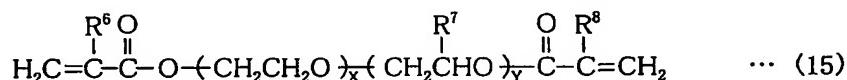
なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述したイオン導電性高分子化合物とを用いてsemi-IPN構造を形成する場合には、下記の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添

加する必要がある。

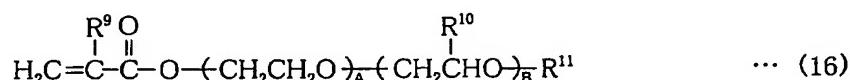
また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられる。

る。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式（15）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式（16）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエ斯特ル化合物を組み合わせて用いることが推奨される。



（但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、
 n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 6、特に 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、
 メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。）



（但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 6、特に 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。）

上記式（15）において、例えば、 $X = 9$ 、 $Y = 0$ 、 $\text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{CH}_3$ が好ましく用いられる。一方、上記式（16）において、例え

ば $A = 2$ または 9 、 $B = 0$ 、 $R^9 = R^{11} = CH_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

5 上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、sem - IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

15 [ジエステル化合物／モノエステル化合物] = 0.1 ~ 2、特に 0.3 ~ 1.5 [ジエステル化合物／トリエステル化合物] = 2 ~ 1.5、特に 3 ~ 1.0

の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化（ゲル化）させて得られる高分子電解質は、上述した低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を 2 個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、sem - IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を有するため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

[電気二重層キャパシタ]

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタにおいて、非水電解質として、上述した5 非水電解質を用いたものである。

ここで、分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の10 木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック15 廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。

また、炭素質材料の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合

わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100\text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40\text{ nm}$ であり、特に、炭素質材料の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料 100 重量部に対して $0.1 \sim 20$ 重量部、好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量部である。

次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、公知の種々のバインダーポリマーを使用することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

特に、バインダーポリマーとして、(I) 下記式から求めた膨潤率が $150 \sim 800$ 重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が $150 \sim 800$ 重量%の範囲であり、より好ましくは $250 \sim 500$ 重量%、さらに好ましくは $250 \sim 400$ 重量%である。

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(17)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。



(式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

次に、上記(I I)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体[P(V D F-H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(V D F-C T F E)]等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000～1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

これらのバインダーポリマーの添加量は、上記炭素質材料100重量部に対して、0.5～20重量部、特に、1～10重量部であることが好ましい。

なお、分極性電極組成物の調製法には、特に限定はなく、例えば、上記炭素質材料およびバインダーポリマーを溶液状に調製することもでき、またこの溶液に必要に応じて溶媒を添加して調製することもできる。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることになるが、塗布の方法は、特に限定されず、ドクターブレード、エアナイフ等の公知の塗布法を適宜採用すればよい。

この集電体を構成する正・負極としては、通常、電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体と

してアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

5 上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

10 なお、分極性電極は、分極性電極組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

さらに、上記活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、活性炭に導電性を付与できるものであれば特に限定はなく、例えば、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

15 ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ であり、特に、上記活性炭の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、上記活性炭100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン

繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

5 本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折疊、または捲回させ、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解質または高分子電解質用組成物を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより組み立て、さらに組成物の場合は、これを反応硬化させればよい。

10 このようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いもの
15 である。

また、本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、
20 大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

[二次電池]

25 本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はなく、例えば、上記電気二重層キャパシタで説明したバインダーポリマーを用いることができる。

上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_{x}\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等が挙げられる。

なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

上記正極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100

重量部に対して正極活物質の添加量は1, 000～5, 000重量部、好ましくは1, 200～3, 500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスバンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

上記負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸収・放出する周期表8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, および15族の元素から選ばれる少なくとも1種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸収・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

また、リチウムイオンを吸収放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物 (SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス (Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛 (Li_2ZnO_2) 等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄 (Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$)) 等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、
5 具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物 (Li_3FeN_4) 等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、
10 炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダーと同様のものが挙げられる。

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100
15 重量部に対して負極活物質の添加量は 500~1,700 重量部、好ましくは 700~1,300 重量部であり、導電材の添加量は 0~70 重量部、好ましくは 0~40 重量部である。

上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物 100 重量部に対して 30~300 重量部程度である。

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを 10~200 μm 、特に 50~150 μm の均一な厚みに形成することが好ましい。

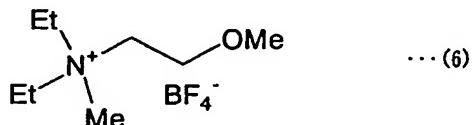
また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折疊、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に収容した後、非水電解質を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、P H S 等の携帯端末などの主電源、メモリのバッカアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[合成例 1] 化合物（6）の合成

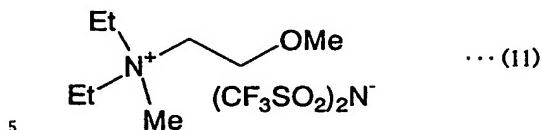
ジエチルアミン（関東化学（株）製）100m1と2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85m1とを混合し、得られた
5 混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127 MPa (1.3 kgf/cm²) であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム
10 （片山化学工業（株）製）56gを溶解した水溶液200m1を加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン
（和光純薬工業（株）製）100m1を加え抽出する操作を2回行つた。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム
15 （和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分
について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9gを得た。
この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10m1に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0m1を加えた。30分後、
20 アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16g得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩
25 15.0gを蒸留水100m1に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37gを加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸

(関東化学(株)製)を反応液がpH5~6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温(2.5℃)で液体状の化合物(6)を12.39g得た。

[合成例2] 化合物(11)の合成



合成例1と同様の方法で得られた2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0gをアセトニトリル(関東化学(株)製)50mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)9.5gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間攪拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物(11)を6.8g得た。

[合成例3] 熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール4000(PEG4000-S、三洋化成工業(株)製)60.20重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌、混合した後、1,4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量(M_w)は1.05×10⁵であった。

[合成例 4] セルロース誘導体の合成

8 g のヒドロキシプロピルセルロース（モル置換度（M S）= 4.
6 5、日本曹達（株）製）を 4 0 0 mL のアクリロニトリルに懸濁させ、
4 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加えて 3 0 ℃で 4 時
間攪拌した。その後、反応混合液を酢酸を用いて中和し、大量のメタ
ノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロー
スを得た。

さらに、不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピ
ルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン
交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化
ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。
10

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析
に供したところN % が 7. 3 重量% であることが判明した。この値か
らヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基による
キャップ率は 9 4 % であることがわかった。
15

[合成例 5] オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体
の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度
5 0 0、ビニルアルコール分率 = 9 8 % 以上）1 0 重量部とアセトン
20 7 0 重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1. 8 1 重量部を
水 2. 5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌し
た。この溶液にグリシドール 6 7 重量部をアセトン 1 0 0 重量部に溶
かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、5 0 ℃で 8 時間攪拌、反応
させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降していくので、
25 その沈降物を集めて水 4 0 0 重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透
析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアル
コールを得た。収量は 2 2. 5 0 重量部であった。

ここで、P V A の単位分子量は 4 4 であり、グリシドール単位の分子
量は 7 4 であるから、n 個のグリシドールが付加した（モル置換

度) PVAの単位分子量は、 $44 + 74n$ である。これと、仕込みのPVA重量と得られた生成物の重量とをもとにして、算出した平均のモル置換度(MS)は、 $n = 0.74$ であった。

一方、 ^{13}C -NMRスペクトル(Variian VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒D₂OでDEPT測定)をもとに、未反応のPVA由来の-C^{*}H₂-C(OH)H-ユニットのC^{*}カーボンシグナル強度(A)と、他のカーボンシグナル強度(C)との比較から求めた平均モル置換度(MS)は0.95であった。

さらに、(A)および(C)のシグナル強度を比較することにより、未反応の-(CH₂-C(OH)H)-ユニット分率を求めると、未反応分率aは、0.57であった。

したがって、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基(DHP)の反応分率bは0.43(1-a)となり、DHP鎖の平均長さ(L)は、 $L = MS / b = 2.21$ となる。

得られたPVAポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂(アンバーライトIRC-76、オルガノ(株)製)を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVAポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている(封鎖率100%)ことが確認できた。

[合成例 6] シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500, ビニルアルコール分率 = 98 % 以上）3 重量部と、1, 4-ジオキサン 20 重量部と、アクリロニトリル 14 重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 0.16 重量部を水 1 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、25 ℃で 10 時間攪拌した。

次に、イオン交換樹脂（アンバーライト IRC-76, オルガノ（株）製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に 50 重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化された PVA 誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率 100 %）ことが確認できた。

[実施例 1] 非水電解質

〈ポリウレタン樹脂膜の作製〉

合成例 3 で得られたポリウレタン樹脂 5 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 95 重量部と攪拌混合し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 ℃で 2 時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を 4 cm × 4 cm の大きさに切り取り、測定器として RF インピーダンス／マテリアルアナライザー 4291B（アジレント・テクノロジー（株）製）を使用し、25 ℃、周波数 1 MHz におけるポリウレタン樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は 1.6. 2 であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を合成例1で得られたイオン性液体に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

5 〔イオン導電率の測定〕

作製した高分子電解質膜を銅板2枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

〔電位窓の測定〕

10 上記にて作製した高分子電解質膜を作用極および対極として白金電極を、参照極として銀／塩化銀電極を使用し、掃引速度10mV／秒で、サイクリックボルタメトリーを用いて測定した結果、高分子電解質膜の電位窓は、銀／塩化銀電極に対して-3.0Vから+3.0Vであった。

15 [比較例1]

〔ポリ塩化ビニル樹脂膜作製〕

ポリ塩化ビニル樹脂5重量部をテトラヒドロフラン95重量部と攪拌混合し、ポリ塩化ビニル樹脂溶液を得た。得られたポリ塩化ビニル樹脂溶液を乾燥膜厚が $30 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより20塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリ塩化ビニル樹脂膜を作製した。

〔比誘電率の測定〕

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の大きさに切り取り、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は3.1であった。

〔高分子電解質膜の作製〕

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を合成例1で得られたイオン性液体に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を、実施例1と同様にして、25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

5 [比較例2]

〈高分子電解質膜の作製〉

実施例1で得られたポリウレタン樹脂膜を、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（アルドリッヂ社製）に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

10 〈電位窓の測定〉

上記にて作製した高分子電解質膜の電位窓を実施例1と同様にして測定した結果、銀／塩化銀電極に対して、-1.8Vから+2.7Vであった。

以上のように、合成例1のイオン性液体と導電性高分子であるポリウレタン樹脂からなる実施例1の高分子電解質膜は、合成例1のイオン性液体とポリ塩化ビニルとからなる比較例1の高分子電解質膜よりも、イオン導電性に優れていることがわかる。また、本発明のイオン性液体を使用した高分子電解質膜は、イミダゾリウム系のイオン性液体を使用した高分子電解質膜と比較して、広い電位窓を有していることがわかる。

20 [実施例2] 電気二重層キャパシタ1

〈分極性電極の作製〉

活性炭（MSP20、関西熱化学（株）製）85重量部と、アセチレンブラック10重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン165重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の分極性電極合剤を得た。この分極性電極合剤を酸化アルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして正極を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

上記にて作製した分極性電極を 12 mm φ に 2 枚切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 にて作製したポリウレタン樹脂膜を 1 5 3 mm φ に切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた分極性電極 2 枚を、イオン性液体を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、電気二重層キャパシタを作製した。

10 〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を 2.5 V、放電時の終止電圧を 0 V、電流密度を 1.5 mA / cm² とし、定電流充放電を行った。そして放電時における電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した結果、分極性電極当たりの静電容量は、3 15 3.4 F / g となった。

[実施例 3] 電気二重層キャパシタ 2

〈セルロース誘導体膜の作製〉

合成例 3 で得られたセルロース誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、セルロース誘導体溶液を得た。得られたセルロース誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 °C で 2 時間減圧乾燥し、セルロース誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 において使用した 25 ポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.1 F / g となった。

[実施例 4] 電気二重層キャパシタ 3

〈オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 4 で得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、
5 オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 °C で 2 時間減圧乾燥し、オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

10 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、33.0 F/g となった。

[実施例 5] 電気二重層キャパシタ 4

20 〈シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 5 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 95 重量部と攪拌混合し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 °C で 2 時間減圧乾燥し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて

作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

5 作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.4F/gとなった。

[実施例6] 電気二重層キャパシタ5

〈ポリグリシドール誘導体膜の作製〉

10 合成例6で得られたポリグリシドール誘導体5重量部をプロピレンカーボネート95重量部と攪拌混合し、ポリグリシドール誘導体溶液を得た。得られたポリグリシドール誘導体溶液を乾燥膜厚が30μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリグリシドール誘導体膜を作製した。

15 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例1において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したポリグリシドール誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

20 作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.0F/gとなった。

[実施例7] 電気二重層キャパシタ6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

25 予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オキシレンユニット数=9）100重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数=2）70.15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート8.41重量部と、合成例6で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビ

ニルアルコール誘導体 178.56 重量部とを混合し、この混合組成物 14.5 重量部に対し、合成例 1 で作製したイオン性液体を 8.5 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

5 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 と同様に作製した分極性電極 2 枚を 12 mm φ に、セルロースセパレータ (TF 40-35 ニッポン高度紙工業(株)製) を 13 mm φ に切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた分極性電極 2 枚を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55 °C で 2 時間、80 °C で 0.5 時間加熱しゲル化させ、電気二重層キャパシタを作製した。

15 〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、31.5 F/g となった。

〔実施例 8〕 二次電池 1

〈正極の作製〉

20 正極活物質として LiCoO₂ 92 重量部と、導電剤としてケッチエンブラック 3 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 20 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80 °C で 2 時間乾燥し、電極の厚みが 30 μm となるようにロールプレスして正極を作製した。

25 〈負極の作製〉

負極活物質として MCMB (MCMB 6-28、大阪ガスケミカル(株) 製) 92 重量部、およびポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N

5 -メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液80重量部と、N-メチル-2-ピロリドン40重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の負極用組成物を得た。この負極用組成物を銅箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして負極を作製した。

〈電解液の調整〉

合成例2で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させことによって電解液を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 上記にて作製した正極と負極をそれぞれ11mmφ、12mmφに切り取り、上記で調整した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例1にて作製したポリウレタン樹脂膜を13mmφに切り取り、上記で調整した電解液に24時間浸すことによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と負極を、
15 電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を4.2V、放電電圧を2.7Vに設定し、電流密度0.03mA/cm²の定電流で充放電試験を行った結果、電池容量0.705mAh、1サイクル目の充放電効率73.8%となった。

[実施例9] 二次電池2

〈二次電池の作製〉

25 ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例2にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例8と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.698mAh、1サイクル目の充放電効率73.2%となった。

[実施例 10] 二次電池 3

<二次電池の作製>

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 2 にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 5 と同様に二次電池を作成した。

<充放電試験>

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.703 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.6 % となつた。

10 [実施例 11] 二次電池 4

<二次電池の作製>

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 3 にて作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

15 <充放電試験>

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.700 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.0 % となつた。

[実施例 12] 二次電池 5

20 <二次電池の作製>

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 4 にて作製したポリグリシドール誘導体を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

<充放電試験>

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.696 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.9 % となつた。

[実施例 13] 二次電池 6

<電解質用組成物溶液の作製>

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オ

キシレンユニット数 = 9) 100 重量部と、メトキシポリエチレン
リコールモノメタクリレート(オキシレンユニット数 = 2) 70.1
5 重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8.41 重
量部と、合成例 6 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビ
ニルアルコール誘導体 178.56 重量部とを混合し、この混合組成
物 14.5 重量部に対し、実施例 8 で調整した電解液を 85 重量部と
アソビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質
用組成物を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 実施例 8 と同様に作製した正極と負極とを、それぞれ 11 mm φ、
12 mm φ に切り取り、セルロースセパレータ(TF 40-30 ニ
ッポン高度紙工業(株)製)を 13 mm φ に切り取り、上記で調整し
た電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸
させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と負極とを、電
15 解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケース
で密閉し、その後 55 ℃で 2 時間、80 ℃で 0.5 時間加熱しゲル化
させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結
20 果、電池容量 0.692 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.1 % となっ
た。

[実施例 14] 二次電池 7

〈電解液の調整〉

電解液として合成例 2 で得られたイオン性液体 96 重量部にトリフ
25 ルオロメタン酸イミドリチウム 4 重量部を溶解させ、それに対してビ
ニレンカーボネート 10 重量部を添加した溶液を調整した。

〈二次電池の作製〉

電解液として上記で調整した電解液を使用した以外は、実施例 8 と
同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.708 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.5 % となつた。

5 [実施例 15] 二次電池 8

〈二次電池の作製〉

実施例 8 にて作製した正極を 11 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 で作製したポリウレタン樹脂膜を 13 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

15 〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.695 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.7 % となつた。

20 [実施例 16] 二次電池 9

〈二次電池の作製〉

実施例 8 と同様に作製した正極を 11 mm φ に、セルロースセパレータ (TF 40-30 ニッポン高度紙工業 (株) 製) を 13 mm φ に切り取り、実施例 12 と同様に調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55 °C で 2 時間、80 °C で 0.5 時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

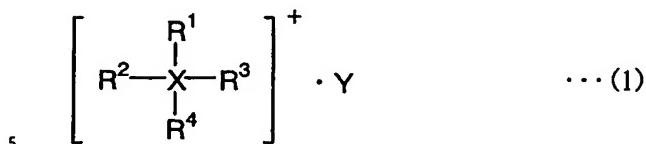
〈充放電試験〉

30 作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結

果、電池容量 0. 688 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.2 % となった。

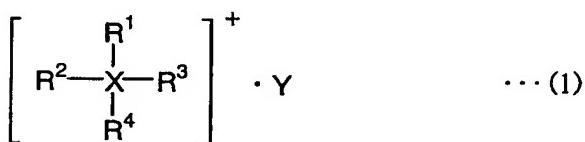
請求の範囲

1. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質。



〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。〕

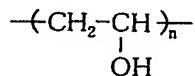
2. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質。



〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。〕

3. リチウム塩を含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質。

4. 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の非水電解質。
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の非水電解質。
6. 前記イオン導電性高分子の25°C、1MHzにおける比誘電率が5～50であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の非水電解質。
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
- 20



… (2)

(式中、nは20～10,000の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
- 25

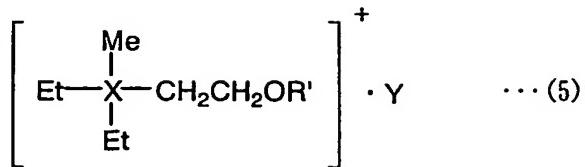


(式中、nは20～10,000の数を示す。)

- 1 1. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、R⁵CO—基(式中、R⁵は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、R⁵Si₃—基(R⁵は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、H(O R⁶)_m—基(R⁶は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲
 10 第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



- 1 2. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第11項のいずれか1項に記載の非水電解質。
 1 3. 前記Xが、窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。
 1 4. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。



[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

5 15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする請求の範囲第1項から第14項のいずれか1項に記載の非水電解質。

16. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであ
10 って、

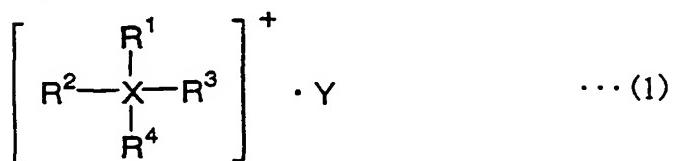
前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸
15 藏・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

(57) 要約:

下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなる非水電解質。これにより、充放電効率、安定性および低温特性等に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを与える非水電解質が得られる。



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

明細書

非水電解質、電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池

技術分野

5 本発明は、非水電解質並びにこの非水電解質を用いた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池に関する。

背景技術

10 イオン性化合物は、通常、プラスに帶電したカチオンとマイナスに帶電したアニオンとが、静電気的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与える。

15 このイオン性化合物の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つイオン性化合物は、特に室温溶融塩またはイオン性液体と呼ばれている。一般的に、イオン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

20 上記イオン性液体を電池等の電解質へ応用する研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中の取り扱いが困難であるという欠点を有しており、その応用が十分になされているとは言えなかった。

25 このような状況下、1992年にWilesらによって報告された1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空气中でも取り扱うことのできる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになった。

このような背景から、イオン性液体を非水電解質二次電池の電解質として使用する試みが次第になされ始め、例えば、特許文献1（特開平8-245828号公報）、特許文献2（特開平10-265673号公報）および特許文献3（特開平10-265674号公報）では、常温溶融塩（イオン性液体）と高分子化合物（およびリチウム塩）とを含む高分子化合物複合体を用いた固体電解質が開示され、このような高分子化合物複合体を用いた固体電解質は、液体の電解質使用時における漏液が発生し易いという問題を改善することが可能である。

上記各特許文献では、環状アミジンオニウム塩、ピリジンオニウム塩、有機カルボン酸の脂肪族四級アンモニウム塩などを常温溶融塩として用いているが、これらの常温溶融塩は、その電位窓がそれほど広くないため、二次電池等の充放電時に塩が還元分解を受け易いため、劣化し易く、実用上十分な性能を備えているとは言い難い。

また、上記常温溶融塩は、凝固点が比較的高いことから、電池等の低温特性を高めるという点において、未だ不充分である。

さらに、上記高分子化合物複合体を用いた電解質には、高分子自体にイオン導電性がない、または乏しいため、高分子複合体にした際にイオン導電性が大きく低下してしまうという問題もある。

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、イオン性液体および高分子化合物を含み、充放電効率、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を与える非水電解質、並びにこの非水電解質を備えた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

25

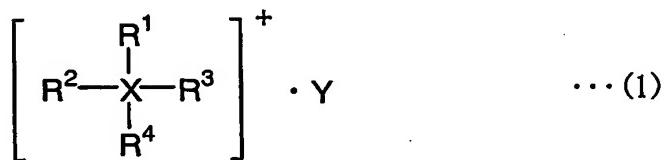
発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために銳意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩が、イオン性液体としての性状

を有すること、およびこれらのイオン性液体が、低い温度においても液体の性状を示し、かつ、広い電位窓を有しているため、電池等の充放電時に還元分解を受けにくいということを見いだすとともに、このイオン性液体とイオン導電性高分子化合物とを含む非水電解質を電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池の非水電解質として用いることで、充放電効率に優れ、しかも、安定性および低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび非水電解質二次電池等が得られることを見いだし、本発明を完成した。

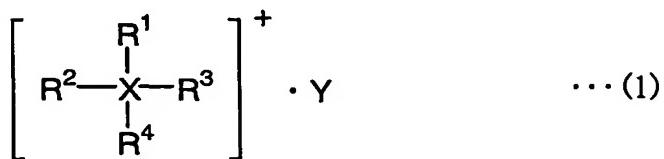
すなわち、本発明は、

1. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質、



〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基（R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。）を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。〕

2. 下記一般式（1）で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質、



〔式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアル

キル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は1～4の整数である。）を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 R^1 ～ R^4 の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 X は窒素原子またはリン原子を示し、 Y は一価のアニオンを示す。】

3. リチウム塩を含むことを特徴とする1または2の非水電解質、
4. 前記リチウム塩が、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $LiCF_3SO_3$ または $LiCF_3CO_2$ であることを特徴とする3の非水電解質、
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする1～4のいずれかの非水電解質、
6. 前記イオン導電性高分子の25℃、1MHzにおける比誘電率が5～50であることを特徴とする1～5のいずれかの非水電解質、
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、
9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式（2）で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、



（式中、 n は20～10,000の数を示す。）

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式（2）で示されるポリ

ビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、



⁵ (式中、nは20～10,000の数を示す。)

11. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、R⁵CO-基(式中、R⁵は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、R⁵Si₃-基(R⁵は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、H(OR⁶)_m-基(R⁶は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする1～6のいずれかの非水電解質、

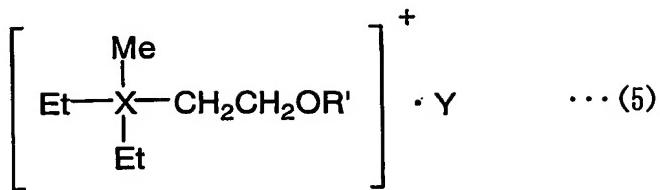


¹⁵

12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする1～11のいずれかの非水電解質、

13. 前記Xが、窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴とする1～12のいずれかの非水電解質、

20 14. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする1～12のいずれかの非水電解質、



[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする1～14のいずれかの非水電解質、

16. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、前記非水電解質が、1～15のいずれかの非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

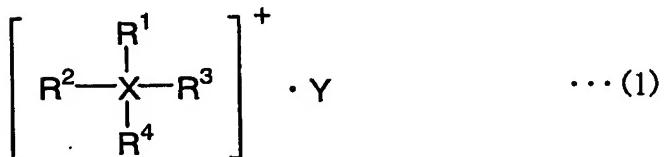
本発明によれば、低い温度においても液体の性状を示すとともに、広い電位窓を有するイオン性液体とイオン導電性高分子とを含む非水電解質であるから、イオン導電性および安定性等に優れており、この非水電解質を二次電池および電気二重層キャパシタの電解質として用いることで、充放電効率、安定性、サイクル維持率および低温特性等に優れた二次電池およびキャパシタを得ることができる。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

[非水電解質]

本発明に係る非水電解質に用いられるイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体状態のものである。



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

ここで、炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、R¹～R⁴の少なくとも1つはメチル基、エチル基またはプロピル基、特に、メチル基またはエチル基であることが好ましい、なお、これらのエチル基またはプロピル基がその他のアルキル基と環を形成してもよい。

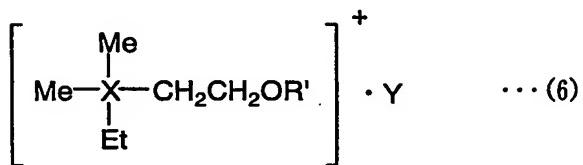
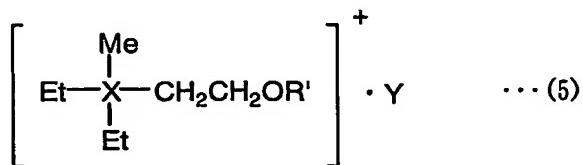
また、R' - O - (CH₂)_n - で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。上記nは1～4の整数であるが、イオン性液体の物理的性状および電気化学的特性を考慮すると、1～2が好ましく、特に、n=2が好ましい。

また、R¹～R⁴のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、Xに窒素原子を採用した場合には、アシリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、

一方、Xにリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン(ホスホリナン)環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

特に、置換基として、上記R'がメチル基であり、nが2のメトキシエチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(5)で示される4級塩、ならびに置換基として、2つのメチル基、エチル基およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(6)で示される化合物も好適に用いることができる。



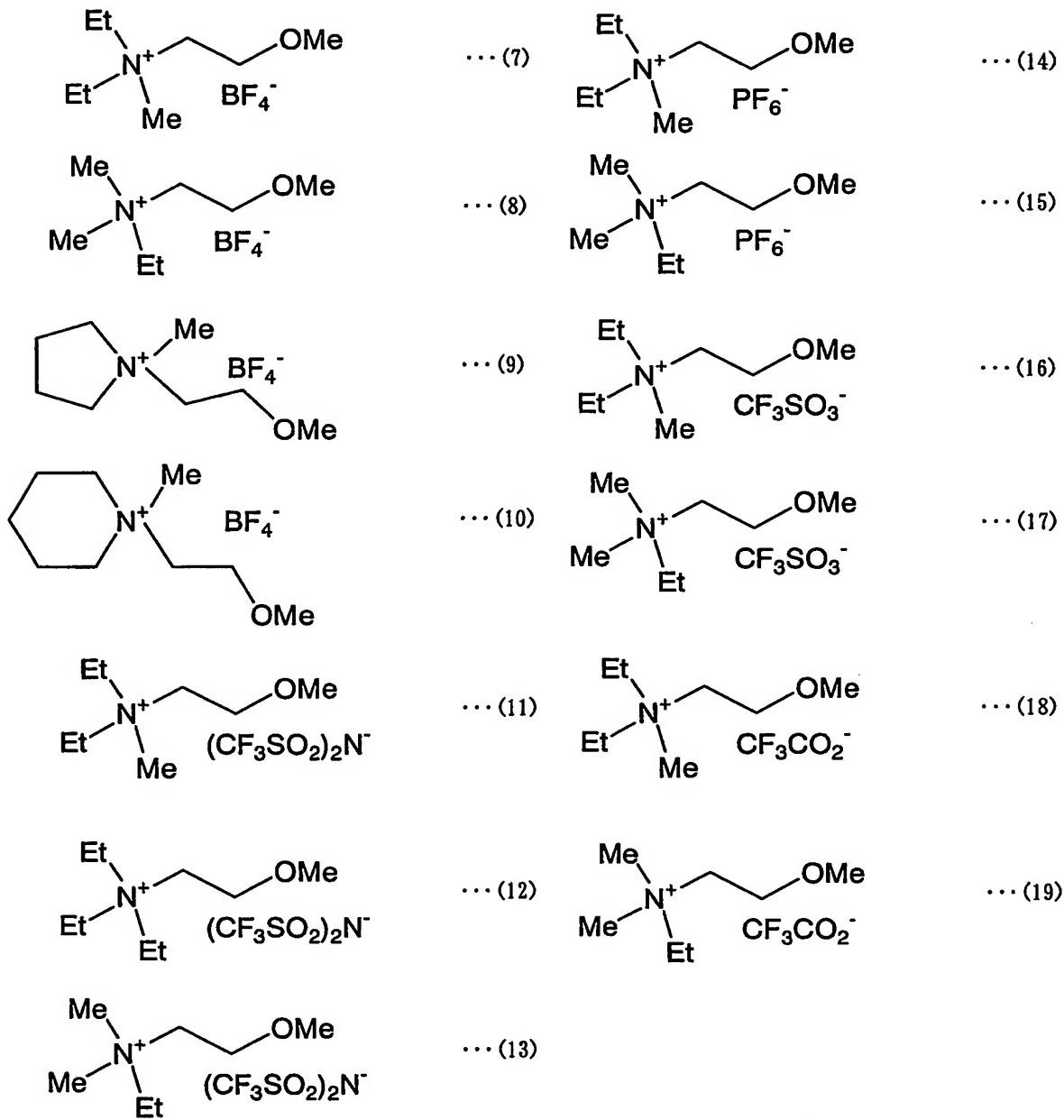
10

[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

上記一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、B₁₅F₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AlCl₄⁻、HSO₄⁻、ClO₄⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻等のアニオンを用いることができるが、解離度や安定性等を考慮すると、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CO₂⁻を用いることが好ましい。

これらの中でも、特に、イオン性液体の粘度をより低くして取り扱い性を高めるという点から、(CF₃SO₂)₂N⁻を用いることが好ましく、また、汎用性が高く、PF₆⁻よりも水の影響を受けにくく扱いやすいという点から、BF₄⁻を用いることが好ましい。

本発明において、好適に用いられるイオン性液体の具体例としては、以下の化合物(7)～(19)が挙げられる(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)。



上記4級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで4級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて

加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた4級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、4級アンモニウム塩を得ることができる。
5

具体例として、4級アンモニウムテトラフルオロボレートの合成法を挙げると、4級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4級
10 アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、
15 必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニ
20 オン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

上記イオン性液体は、50℃以下で液体状態あり、好ましくは25℃以下、特に15℃以下で液体状態であることが好ましい。非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタは、通常50℃から-10℃程度で使用されるため、この温度範囲で液体状態ではないイオン性液体を使用することに意味がない。また、より低い温度で液体状態であるほど非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの使用温度範囲が広がるので好ましい。
25

なお、本発明のイオン性液体は、従来からよく用いられているイミダゾリウムイオンを有するイオン性液体等と比較して低い温度におい

ても液体の性状を示すので、該イオン性液体を含む非水電解質を非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタの電解質に用いることで、より低温特性に優れた二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、上記イオン性液体は、広い電位窓を有しており、それ自体充放電時に還元分解を受けにくいため、繰り返し充放電を行った際にも劣化しにくい電解質が得られ、その結果、安定性の高い二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

本発明に係る第1の非水電解質は、上述したイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなるものである。

ここで、イオン導電性高分子としては、特に限定されるものではないが、高いイオン導電性を発現するという点から、非結晶性の高分子であることが好ましい。

また、一般的に、カチオンとアニオンとの解離は極性が大きなマトリックス中で大きく促進されることから、極性の大きなポリマーと混合した方が、イオン導電性を大きくすることができる。このような点から、イオン導電性高分子として、25℃, 1MHzにおける比誘電率が5～50、特に10～50のものを用いることが好ましい。なお、高分子マトリックスの極性を高めるために、高分子中に双極子モーメントの大きな置換基を導入することが好ましく、このような置換基としてシアノ基等が好ましく用いられる。

以上の性質を兼ね備えたイオン導電性高分子として、(a) ヒドロキシアルキル多糖誘導体、(b) オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体、(c) ポリグリシドール誘導体、(d) シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体、(e) 熱可塑性ポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。

上記(a)ヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、

②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全部がエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものであることが好ましい。

なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、塩を溶解する能力が低すぎて使用に適さない可能性が高い。

上記(b)オキシアルキレン分岐型のポリビニルアルコール誘導体としては、分子中に下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる高分子化合物を好適に用いることができる。



(式中、nは20～10,000であることが好ましい。)

この高分子化合物は、オキシアルキレン分率が高いために、多くの塩を溶解できる能力を有するとともに、分子中にイオンが移動するオキシアルキレン部分が多くなるので、イオンが移動し易くなる。その結果、高いイオン導電性を発現できる。また、上記高分子化合物は高い粘着性を備えているから、バインダー成分としての役割、正負極を強固に接着する機能を充分に發揮できる。

上記式(2)で示される高分子化合物としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、グリシドール等のオキシラン化合物とを反応させて得られる高分子化合物（ジヒドロキシプロピル化ポリエチレンビニルアルコ

ール、プロピレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と、水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物とを反応させて得られる高分子化合物等が挙げられる。

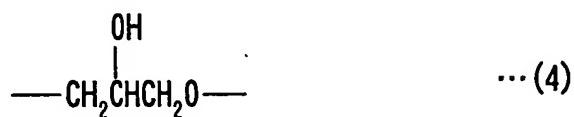
ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。

上記(c)ポリグリシドール誘導体は、下記式(3)で示される单

位（以下、A単位という）と、下記式（4）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が所定の置換基により封鎖されたものである。



5 ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができ
るが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイ
ス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

10 上記ポリグリシドールは、分子中にA, B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常10, 00
0個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリ
シドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、
分子中のA単位とB単位との比率は、モル比でA : B = 1 / 9 ~ 9 /
15 1、好ましくは3 / 7 ~ 7 / 3である。なお、A, B単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲルfiltrationクロマトグラフィー(GPC)を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量(M_w)が好ましくは200 ~ 730, 000、より好ましくは20
20 0 ~ 100, 000、さらに好ましくは600 ~ 20, 000のものである。また、平均分子量比(M_w/M_n)が1. 1 ~ 2.0、より好
ましくは1. 1 ~ 1.0である。

これら上記高分子化合物(a) ~ (c)は、分子中の水酸基の一部または全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1 ~

10 の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換一価炭化水素基）、 $R^{5_3}Si-$ 基（ R^5 は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基およびリン原子を有する基（リン原子含有基）から選ばれる 1 種または 2 種以上の一
5 価の置換基により封鎖し、水酸基封鎖ポリマー誘導体とすることができる。

ここで、炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換の一価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、
10 t -ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

この場合、上記高分子化合物 (a) ~ (c) の水酸基を極性の高い
15 置換基で封鎖すれば、高分子のマトリックスの極性が高まる（誘電率が高まる）ため、低誘電率の高分子マトリックス中で起こり易い、解離したカチオンと対アニオンとの再結合による導電性の低下を防止することができ、また、難燃性、疎水性を有する置換基で封鎖すれば、
20 上記高分子化合物に、疎水性、難燃性などの特性を付与することができる。

上記高分子化合物 (a) ~ (c) の誘電率を上げるために、オキシアルキレン鎖を持つ高分子化合物 (a) ~ (c) と、水酸基反応性の化合物とを反応させることにより、この高分子化合物の水酸基を高極性の置換基で封鎖する。

25 このような高極性の置換基としては、特に制限されるものではないが、イオン性の置換基より中性の置換基の方が好ましく、例えば、炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換一価炭化水素基、 R^5CO- 基（ R^5 は上記と同じ）などが挙げられる。また、必要に応じてアミノ基、アルキルアミノ基などで封鎖することもできる。

一方、高分子化合物（a）～（c）に疎水性、難燃性を付与する場合には、上記高分子化合物の水酸基をハロゲン原子、 R^5_3Si- 基（ R^5 は上記と同じ）、リン原子を有する基などで封鎖すればよい。

R^5_3Si- 基としては、 R^5 が炭素数1～10（好ましくは1～6）の上記と同様の非置換または置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^5 はアルキル基であり、トリアルキルシリル基、中でもトリメチルシリル基が好ましい。

また、上記置換基は、アミノ基、アルキルアミノ基、リン原子を有する基などであってもよい。

なお、上記置換基による末端封鎖率は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは50モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上であり、実質的に全ての末端を上記置換基にて封鎖する（封鎖率約100モル%）こともできる。

上記（d）シアノ基置換一価炭化水素基置換ポリビニルアルコール誘導体としては、上述の一般式（2）で示される分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度20以上の高分子化合物における上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されたものを好適に用いることができる。

この高分子化合物は、側鎖が比較的短いものであるため、電解質の粘度を低く抑えることができる。

このような高分子化合物としては、シアノエチル基、シアノベンジル基、シアノベンゾイル基等で水酸基の一部または全部が置換されたポリビニルアルコールが挙げられ、側鎖が短いという点を考慮すると、特にシアノエチルポリビニルアルコールが好適である。

なお、ポリビニルアルコールの水酸基をシアノ基置換一価炭化水素基で置換する手法としては、公知の種々の方法を採用できる。

上記（e）熱可塑性ポリウレタン樹脂としては、（A）ポリオール化合物と、（B）ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて（C）

鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

(A) 成分のポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1,000～5,000であることが好ましく、より好ましくは1,500～3,000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K 1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

(B) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えは、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

(C) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール、ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン、アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

なお、上記熱可塑性ポリウレタン樹脂においては、(A)成分のポリオール化合物100重量部に対して(B)成分のポリイソシアネート化合物を5～200重量部、好ましくは20～100重量部添加し、(C)成分の鎖伸長剤を1～200重量部、好ましくは5～100重量部添加する。

以上で説明した第1の非水電解質には、リチウム塩を添加することもできる。この場合、リチウム塩としては、非水電解質二次電池等で用いられる公知の種々のリチウム塩を用いることができるが、汎用性、イオン性液体への溶解度および解離度等を考慮すると、特に、LiBF₄、LiPF₆、Li(CF₃SO₂)₂N、LiCF₃SO₃またはLiCF₃CO₂を用いることが好ましい。

また、上記電解質中におけるリチウム塩の含有量は、特に限定されるものではないが、通常、0.05～3mol/L、好ましくは0.1～2mol/Lである。リチウム塩の濃度が低すぎると、電池のインピーダンスが高くなり、大電流での充放電ができなくなる虞があり、一方、高すぎると、液粘度が高くなり、電池やキャパシタの製造が困難になる虞がある。

さらに、必要に応じて上記電解質に環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混

合物等を添加して用いることができる。

環状炭酸エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート（P C）、エチレンカーボネート（E C）、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネートや、ビニレンカーボネート（V C）などが挙げられる。⁵ 鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート（D M C）、メチルエチルカーボネート（M E C）、ジエチルカーボネート（D E C）等のジアルキルカーボネートが挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどが挙げられる。環状または鎖状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、1，3-ジオキソラン、1，2-ジメトキシエタンなどが挙げられる。¹⁰ リン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリプロチル、リン酸トリ（トリフルオロメチル）、リン酸トリ（トリクロロメチル）、リン酸トリ（トリフルオロエチル）、リン酸トリ（トリパーエルオロエチル）、¹⁵ 2-エトキシ-1，3，2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-トリフルオロエトキシ-1，3，2-ジオキサホスホラン-2-オン、2-メトキシエトキシ-1，3，2-ジオキサホスホラン-2-オンなどが挙げられる。²⁰ ラクトン化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、例えば、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、例えば、ジメチルフォルムアミドなどが挙げられる。これらの中でも、環状炭酸エステル、リン酸エステル、またはこれらの混合物を用いることが好適である。

²⁵ 以上説明したように本発明の非水電解質によれば、所定のイオン性液体を含むものであるから、サイクル劣化が少なく安定性に優れ、しかも低温特性に優れた非水電解質二次電池および電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、この非水電解質は、従来公知のイオン性液体よりも広い電位

窓を有するものであるから、イオン性液体自体が充放電時に還元分解を受けにくく、結果として、この電解質を用いた非水電解質二次電池等のサイクル維持率および安定性を向上させることができる。さらに、上記イオン性液体が、従来公知のイオン性液体よりも低い温度においても液体の性状を示すので、より一層低温特性に優れた非水電解質を得ることができる。
5

また、上記非水電解質は、上述した導電性高分子化合物を含んでいるから、高いイオン導電性を発現できるとともに、バインダー成分としての役割や、正負極を強固に接着する機能をも充分に發揮することができる。
10

本発明に係る第2の非水電解質は、上述したイオン性液体およびイオン導電性高分子と、分子内に反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化させてなるものである。なお、本発明における固化とは、ゲル化をも含む概念である。

15 すなわち、上記組成物を固化またはゲル化させて得られる非水電解質を薄膜に形成して二次電池やキャパシタ等の電解質として用いる場合に、形状保持性などの物理的強度を高める点から、分子中に反応性二重結合を有する化合物とイオン導電性高分子とを添加し、この化合物の反応により高分子を形成させるものである。

20 特に、上記分子中に反応性二重結合を有する化合物中が2個以上の反応性二重結合を有していると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

さらに、本発明の非水電解質においては、上記反応性二重結合を2個以上有する化合物に加えて上述した導電性高分子化合物を添加しているので、反応性二重結合を有する化合物が架橋してなるポリマーの三次元網目構造に、この高分子化合物の分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目（semi-interpenetrating Polymer Network；（semi-IPN））構造を有

する電解質が得られ、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも高めることができる。

なお、この第2の非水電解質においても、上記第1の非水電解質で説明したのと同様のリチウム塩を組成物中に添加することができ、その添加量も上述と同様の範囲とすることができる。

また、イオン導電性高分子としても、上記第1の非水電解質で説明したものと同様の高分子を使用することができる。このイオン導電性高分子の添加量としては、特に限定されるものではないが、重量比で、
〔イオン導電性高分子／反応性二重結合を有する化合物〕 = 0. 00
1.0 1～0. 1、特に、0. 003～0. 005
の範囲内とすることが好ましい。

さらに、必要に応じて上記第1の非水電解質で説明したのと同様の環状もしくは鎖状エステル、鎖状カルボン酸エステル、環状もしくは鎖状エステル、リン酸エステル、ラクトン化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、またはこれらの混合物等を添加して用いることもできる。

ここで、分子内に反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200～1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

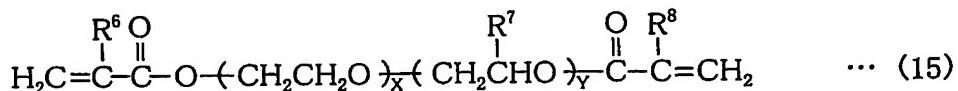
なお、これらの反応性二重結合を1つ有する化合物と上述したイオン導電性高分子化合物とを用いてsemi-IPN構造を形成する場合には、下記の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物を添

加する必要がある。

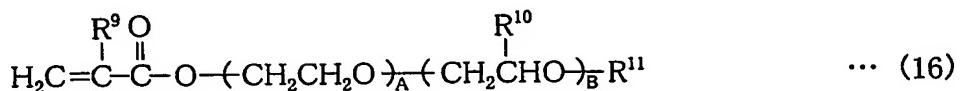
また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ジアクrylic酸エチレングリコール、ジアクrylic酸ジエチレングリコール、ジアクrylic酸トリエチレングリコール、ジアクrylic酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクrylic酸1,3-ブチレングリコール、ジアクrylic酸1,6-ヘキサンジオール、ジアクrylic酸ネオペンチルグリコール、ジアクrylic酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクロキシプロパン、2,2-ビス-[4-(アクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクロキシエトキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス-[4-(アクロキシエトキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリニアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、水溶性ウレタンジアクリレート、水溶性ウレタンジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に反応性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられる。

る。

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、下記一般式（15）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式（16）で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエ斯特ル化合物を組み合わせて用いることが推奨される。



（但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、
n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 6、特に 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。）



（但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等の炭素数 1 ~ 6、特に 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基である。）

上記式（15）において、例えば、 $X = 9$ 、 $Y = 0$ 、 $\text{R}^6 = \text{R}^8 = \text{CH}_3$ が好ましく用いられる。一方、上記式（16）において、例え

ば $A = 2$ または 9 、 $B = 0$ 、 $R^9 = R^{11} = CH_3$ が好ましく用いられる。

また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

5 上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、上記イオン性液体と、高分子化合物との混合物中で紫外線、電子線、X線、 γ 線、マイクロ波、高周波などを照射することにより、または混合物を加熱することにより、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を形成する。
10

ここで、上記ポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物およびモノエステル化合物と、トリエステル化合物との組成比は、ポリオキシアルキレン成分の長さによって適宜設定されるものであり、特に限定されるものではないが、モル比で、

15 [ジエステル化合物／モノエステル化合物] = 0.1 ~ 2、特に 0.3 ~ 1.5 [ジエステル化合物／トリエステル化合物] = 2 ~ 1.5、特に 3 ~ 1.0

の範囲内が電解質の強度向上という点から見て好ましい。

以上説明したように、本発明の非水電解質と、反応性二重結合を有する化合物とを含む組成物を固化（ゲル化）させて得られる高分子電解質は、上述した低温特性、サイクル特性、イオン導電性、粘着性等の上述した特性を有するのみならず、高い形状保持能力をも有するものである。

特に、分子中に反応性二重結合を有する化合物として、反応性二重結合を 2 個以上有するものを用いるとともに、上述した高分子化合物をも含む組成物を固化させた電解質は、semi-IPN構造の三次元架橋ネットワーク構造を有するため、電解質の形状保持能力および強度を一層高めることができるとともに、接着性、イオン電導度をも一層高めることができる。

[電気二重層キャパシタ]

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタにおいて、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。
5

ここで、分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した纖維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。
10
15

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。
20

また、炭素質材料の形状としては、破碎、造粒、顆粒、纖維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素纖維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合
25

わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、
10 nm～10 μm、好ましくは10～100 nm、より好ましくは2
50～40 nmであり、特に、炭素質材料の平均粒径の1/5000～
1/2、特に1/1000～1/10であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

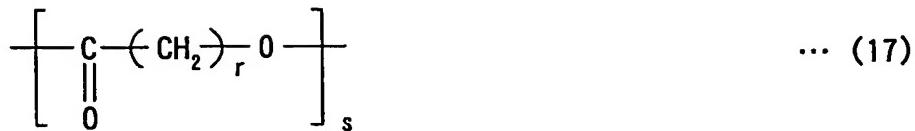
10 次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、公知の種々のバインダーポリマーを使用することができ、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

特に、バインダーポリマーとして、(I) 下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂、(II) フッ素系高分子材料等を1種単独で、または(I)、(II)の2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

また、上記(I)の熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であり、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

$$\text{膨潤率} (\%) = \frac{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^\circ\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

25 上記(I)のバインダーポリマーとしては、下記一般式(17)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることができる。



(式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

次に、上記(I I)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体[P(V D F-H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体[P(V D F-C T F E)]等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000～1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

これらのバインダーポリマーの添加量は、上記炭素質材料100重量部に対して、0.5～20重量部、特に、1～10重量部であることが好ましい。

なお、分極性電極組成物の調製法には、特に限定はなく、例えば、上記炭素質材料およびバインダーポリマーを溶液状に調製することもでき、またこの溶液に必要に応じて溶媒を添加して調製することもできる。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることになるが、塗布の方法は、特に限定されず、ドクターブレード、エアナイフ等の公知の塗布法を適宜採用すればよい。

この集電体を構成する正・負極としては、通常、電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に選択して使用できるが、正極集電体と

してアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広がったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める活性炭の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、分極性電極は、分極性電極組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

さらに、上記活性炭には導電材を添加することもできる。導電材としては、活性炭に導電性を付与できるものであれば特に限定はなく、例えば、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、 $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \sim 40 \text{ nm}$ であり、特に、上記活性炭の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、上記活性炭100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン

繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折疊、または捲回させ、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解質または高分子電解質用組成物を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより組み立て、さらに組成物の場合は、これを反応硬化させればよい。

このようにして得られる本発明の電気二重層キャパシタは、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帶用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帶用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスとして好適に使用することができる。

[二次電池]

本発明に係る二次電池は、リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これらの正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された二次電池において、非水電解質として、上述した非水電解質を用いたものである。

上記正極としては、正極集電体の表裏両面または片面に、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより正極を形成することもできる。
5

上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はなく、例えば、上記電気二重層キャパシタで説明したバインダーポリマーを用いることができる。

10 上記正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウム箔または酸化アルミニウム箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。
15

本発明では、上記正極活物質として、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）が用いられる。

ここで、リチウムイオン含有カルコゲン化合物（リチウム含有複合酸化物）としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_{x}\text{Ni}_{y}\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co, Mn, Ti, Cr, V, Al, Sn, Pb, Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）等が挙げられる。

なお、正極用バインダー組成物には、上述のバインダー樹脂および正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、カーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

上記正極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100

重量部に対して正極活物質の添加量は1,000～5,000重量部、好ましくは1,200～3,500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400重量部である。

一方、上記負極は、リチウム金属からなる負極、または負極集電体の表裏両面もしくは片面に、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。ここで、バインダーポリマーとしては、正極と同じものを用いることができる。

なお、バインダーポリマーと負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより負極を形成してもよい。

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅箔または表面が銅メッキ膜にて被覆された金属箔が性能と価格との両面から見て好ましい。この集電体は、箔状、エキスパンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

上記負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, および15族の元素から選ばれる少なくとも1種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物 (SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス (Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛 (Li_2ZnO_2) 等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄 (Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅 (Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$)) 等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、
5 具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, 0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物 (Li_3FeN_4) 等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、
10 炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、負極用バインダー組成物にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としては、上述の正極用バインダーと同様のものが挙げられる。

上記負極用バインダー組成物において、バインダーポリマー 100
15 重量部に対して負極活物質の添加量は 500~1,700 重量部、好ましくは 700~1,300 重量部であり、導電材の添加量は 0~70 重量部、好ましくは 0~40 重量部である。

上記負極用バインダー組成物および正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用または負極用バインダー組成物 100 重量部に対して 30~300 重量部程度である。

なお、正極および負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えば、アプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを 10~200 μm 、特に 50~150 μm の均一な厚みに形成することが好ましい。

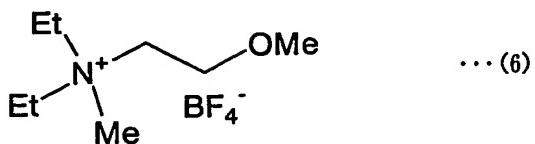
また、正負極間に介在されるセパレータとしては、特に限定はなく、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン纖維・サイザル麻纖維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス纖維シート、セルロース系電解紙、レーヨン纖維からなる抄紙、セルロースとガラス纖維との混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

本発明の二次電池は、上述した正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折疊、または捲回させて、さらにラミネート型やコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることで、組み立てられる。この場合、セパレータを正極と負極との間に介在させ、電池容器に収容した後、非水電解質を充填することとなる。なお、非水電解質として反応性二重結合を有する化合物を用いる場合には、電解質用組成物を充填し、電極間、セパレータと電極間の空隙に十分に浸透させた後に反応硬化させればよい。

このようにして得られる本発明の非水電解質二次電池は、充放電効率、エネルギー密度、出力密度、寿命等の優れた特性を損なうことなく、高容量、高電流で作動でき、しかも、使用温度範囲の広いものである。

また、本発明の非水電解質二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、P H S 等の携帯端末などの主電源、メモリのバッカアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車またはハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[合成例 1] 化合物(6)の合成

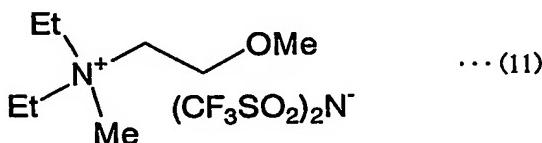
ジエチルアミン（関東化学（株）製）100m1と2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85m1とを混合し、得られた
5 混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、0.127 MPa (1.3 kgf/cm²) であつた。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56gを溶解した水溶液200m1を加え、
10 2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100m1を加え抽出する操作を2回行つた。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9g得た。
15 この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを¹H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24gをテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10m1に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0m1を加えた。30分後、アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）-テトラヒドロフラン系で再結晶し、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を16g得た。

続いて、2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩
25 15.0gを蒸留水100m1に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6.37gを加え、3時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42%テトラフルオロホウ酸

(関東化学(株)製)を反応液がpH5~6付近になるまで少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温(25°C)で液体状の化合物(6)を12.39g得た。

[合成例2] 化合物(11)の合成



合成例1と同様の方法で得られた2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩10.0gをアセトニトリル(関東化学(株)製)50mLに溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム(キシダ化学(株)製)9.5gを加え、これが完全に溶解した後、さらに15分間攪拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2層に分離した有機層を分液し、水で5回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物(11)を6.8g得た。

[合成例3] 熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成

攪拌機、温度計および冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール4000(PEG 4000-S、三洋化成工業(株)製)60.20重量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120°Cで2時間攪拌、混合した後、1,4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120°Cにて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100°Cで12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量(Mw)は 1.05×10^5 であった。

[合成例 4] セルロース誘導体の合成

8 g のヒドロキシプロピルセルロース（モル置換度（M S） = 4. 6 5、日本曹達（株）製）を 400 mL のアクリロニトリルに懸濁させ、4 重量% の水酸化ナトリウム水溶液 1 mL を加えて 30 ℃で 4 時間攪拌した。その後、反応混合液を酢酸を用いて中和し、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。

さらに、不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところ N % が 7. 3 重量% であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は 94 % であることがわかった。

[合成例 5] オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500、ビニルアルコール分率 = 98 % 以上）10 重量部とアセトン 70 重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 1. 81 重量部を水 2. 5 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液にグリシドール 6. 7 重量部をアセトン 100 重量部に溶かした溶液を 3 時間かけて徐々に添加し、50 ℃で 8 時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水 400 重量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は 22. 50 重量部であった。

ここで、PVA の単位分子量は 44 であり、グリシドール単位の分子量は 74 であるから、n 個のグリシドールが付加した（モル置換

度) PVAの単位分子量は、 $44 + 74n$ である。これと、仕込みのPVA重量と得られた生成物の重量とをもとにして、算出した平均のモル置換度(MS)は、 $n = 0.74$ であった。

一方、 ^{13}C -NMRスペクトル(Vari an VXR 300 NMR spectrometerを用い、溶媒D₂OでDEPT測定)をもとに、未反応のPVA由来の-C^{*}H₂-C(OH)H-ユニットのC^{*}カーボンシグナル強度(A)と、その他のカーボンシグナル強度(C)との比較から求めた平均モル置換度(MS)は0.95であった。

さらに、(A)および(C)のシグナル強度を比較することにより、未反応の-(CH₂-C(OH)H)-ユニット分率を求めると、未反応分率aは、0.57であった。

したがって、グリシドールが付加することによって生じたジヒドロキシプロピル基(DHP)の反応分率bは0.43(1-a)となり、DHP鎖の平均長さ(L)は、 $L = MS / b = 2.21$ となる。

得られたPVAポリマー3重量部をジオキサン20重量部とアクリロニトリル14重量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16重量部を1重量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間攪拌した。次に、イオン交換樹脂(アンバーライトIRC-76、オルガノ(株)製)を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50重量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化されたPVAポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている(封鎖率100%)ことが確認できた。

[合成例 6] シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度 500, ビニルアルコール分率 = 98 % 以上）3 重量部と、1, 4-ジオキサン 20 重量部と、アクリロニトリル 14 重量部とを仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム 0.16 重量部を水 1 重量部に溶解した水溶液を徐々に加え、25 °C で 10 時間攪拌した。

次に、イオン交換樹脂（アンバーライト I R C - 76, オルガノ（株）製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に 50 重量部のアセトンを加えて不溶物を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化された P V A 誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸收は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率 100 %）ことが確認できた。

[実施例 1] 非水電解質

（ポリウレタン樹脂膜の作製）

合成例 3 で得られたポリウレタン樹脂 5 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 95 重量部と攪拌混合し、ポリウレタン樹脂溶液を得た。得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 °C で 2 時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作製した。

（比誘電率の測定）

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を 4 cm × 4 cm の大きさに切り取り、測定器として R F インピーダンス/マテリアルアナライザー 4291B（アジレント・テクノロジー（株）製）を使用し、25 °C、周波数 1 MHz におけるポリウレタン樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は 16.2 であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリウレタン樹脂膜を合成例1で得られたイオン性液体に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

5 〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を銅板2枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

〈電位窓の測定〉

10 上記にて作製した高分子電解質膜を作用極および対極として白金電極を、参照極として銀／塩化銀電極を使用し、掃引速度10mV／秒で、サイクリックポルタントリーを用いて測定した結果、高分子電解質膜の電位窓は、銀／塩化銀電極に対して-3.0Vから+3.0Vであった。

15 [比較例1]

〈ポリ塩化ビニル樹脂膜作製〉

ポリ塩化ビニル樹脂5重量部をテトラヒドロフラン95重量部と攪拌混合し、ポリ塩化ビニル樹脂溶液を得た。得られたポリ塩化ビニル樹脂溶液を乾燥膜厚が $30 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより20 塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリ塩化ビニル樹脂膜を作製した。

〈比誘電率の測定〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ の大きさに切り取り、実施例1と同様にしてポリ塩化ビニル樹脂膜の比誘電率を測定した結果、比誘電率は3.1であった。

〈高分子電解質膜の作製〉

上記にて得られたポリ塩化ビニル樹脂膜を合成例1で得られたイオン性液体に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

〈イオン導電率の測定〉

作製した高分子電解質膜を、実施例1と同様にして、25℃でのイオン導電率を測定した。その結果、イオン導電率は、 $9.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

5 [比較例2]

〈高分子電解質膜の作製〉

実施例1で得られたポリウレタン樹脂膜を、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート（アルドリッヂ社製）に24時間浸漬することにより電解液を含浸させ、高分子電解質膜を得た。

10 〈電位窓の測定〉

上記にて作製した高分子電解質膜の電位窓を実施例1と同様にして測定した結果、銀／塩化銀電極に対して、-1.8Vから+2.7Vであった。

以上のように、合成例1のイオン性液体と導電性高分子であるポリウレタン樹脂からなる実施例1の高分子電解質膜は、合成例1のイオン性液体とポリ塩化ビニルとからなる比較例1の高分子電解質膜よりも、イオン導電性に優れていることがわかる。また、本発明のイオン性液体を使用した高分子電解質膜は、イミダゾリウム系のイオン性液体を使用した高分子電解質膜と比較して、広い電位窓を有していることがわかる。

20 [実施例2] 電気二重層キャパシタ1

〈分極性電極の作製〉

活性炭（MSP20、関西熱化学（株）製）85重量部と、アセチレンブラック10重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン165重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の分極性電極合剤を得た。この分極性電極合剤を酸化アルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして正極を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

上記にて作製した分極性電極を 1.2 mm φ に 2 枚切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 にて作製したポリウレタン樹脂膜を 1.3 mm φ に切り取り、合成例 1 で作成したイオン性液体に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた分極性電極 2 枚を、イオン性液体を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、電気二重層キャパシタを作製した。

10 〈充放電試験〉

作製した電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を 2.5 V、放電時の終止電圧を 0 V、電流密度を 1.5 mA / cm² とし、定電流充放電を行った。そして放電時における電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した結果、分極性電極当たりの静電容量は、3 1.5 3.4 F / g となつた。

[実施例 3] 電気二重層キャパシタ 2

〈セルロース誘導体膜の作製〉

合成例 3 で得られたセルロース誘導体 5 重量部をプロピレンカーポネート 9.5 重量部と攪拌混合し、セルロース誘導体溶液を得た。得られたセルロース誘導体溶液を乾燥膜厚が 30 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、120 °C で 2 時間減圧乾燥し、セルロース誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 において使用した 25 ポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.1 F / g となつた。

[実施例 4] 電気二重層キャパシタ 3

〈オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜の作製〉

合成例 4 で得られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 9.5 重量部と攪拌混合し、
オキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を得た。得
られたオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体溶液を乾
燥膜厚が 3.0 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、
120℃で 2 時間減圧乾燥し、オキシアルキレン分岐型ポリビニルア
ルコール誘導体膜を作製した。

10 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて
作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用
いた以外は、実施例 1 と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充
放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、33.0 F
／g となった。

[実施例 5] 電気二重層キャパシタ 4

〈シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜の
20 作製〉

合成例 5 で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルア
ルコール誘導体 5 重量部をプロピレンカーボネート 9.5 重量部と攪拌
混合し、シアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導
体溶液を得た。得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニル
アルコール誘導体溶液を乾燥膜厚が 3.0 μm となるようにドクターブ
レードにより塗布した後、120℃で 2 時間減圧乾燥し、シアノ基置
換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を作製した。

〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて

作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

5 作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.4F/gとなった。

[実施例6] 電気二重層キャパシタ5

〈ポリグリシドール誘導体膜の作製〉

10 合成例6で得られたポリグリシドール誘導体5重量部をプロピレンカーボネート95重量部と攪拌混合し、ポリグリシドール誘導体溶液を得た。得られたポリグリシドール誘導体溶液を乾燥膜厚が30μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、120℃で2時間減圧乾燥し、ポリグリシドール誘導体膜を作製した。

15 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例1において使用したポリウレタン樹脂膜の代りに、上記にて作製したポリグリシドール誘導体膜を用いた以外は、実施例1と同様に電気二重層キャパシタを作成した。

〈充放電試験〉

20 作製した電気二重層キャパシタについて実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、32.0F/gとなった。

[実施例7] 電気二重層キャパシタ6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

25 予め脱水処理されたポリエチレンジコールジメタクリレート（オキシレンユニット数=9）100重量部と、メトキシポリエチレンジコールモノメタクリレート（オキシレンユニット数=2）70.15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート8.41重量部と、合成例6で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビ

ニルアルコール誘導体 178.56 重量部とを混合し、この混合組成物 14.5 重量部に対し、合成例 1 で作製したイオン性液体を 85 重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0.5 重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

5 〈電気二重層キャパシタの作製〉

実施例 1 と同様に作製した分極性電極 2 枚を 12 mm φ に、セルロースセパレータ (TF 40-35 ニッポン高度紙工業(株)製) を 13 mm φ に切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた分極性電極 2 枚を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55 ℃ で 2 時間、80 ℃ で 0.5 時間加熱しゲル化させ、電気二重層キャパシタを作製した。

〈充放電試験〉

15 作製した電気二重層キャパシタについて実施例 1 と同様の条件で充放電試験を行った結果、分極性電極当たりの静電容量は、31.5 F/g となった。

〔実施例 8〕 二次電池 1

〈正極の作製〉

20 正極活物質として LiCoO₂ 92 重量部と、導電剤としてケッチエンブラック 3 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N-メチル-2-ピロリドン 90 重量部に溶解した溶液 50 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 20 重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。この正極合剤をアルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80 ℃ で 2 時間乾燥し、電極の厚みが 30 μm となるようにロールプレスして正極を作製した。

〈負極の作製〉

負極活物質として MCMB (MCMB 6-28、大阪ガスケミカル(株) 製) 92 重量部、およびポリフッ化ビニリデン 10 重量部を N

5 -メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液80重量部と、N-メチル-2-ピロリドン40重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の負極用組成物を得た。この負極用組成物を銅箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、電極の厚みが30μmとなるようにロールプレスして負極を作製した。

〈電解液の調整〉

合成例2で得られたイオン性液体96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム4重量部を溶解させことによって電解液を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 上記にて作製した正極と負極をそれぞれ11mmφ、12mmφに切り取り、上記で調整した電解液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例1にて作製したポリウレタン樹脂膜を13mmφに切り取り、上記で調整した電解液に24時間浸すことによって電解液を含浸させた。電解液を含浸させた正極と負極を、
15 電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

製作した二次電池について、充電電圧を4.2V、放電電圧を2.7Vに設定し、電流密度0.03mA/cm²の定電流で充放電試験を行った結果、電池容量0.705mAh、1サイクル目の充放電効率73.8%となった。

[実施例9] 二次電池2

〈二次電池の作製〉

25 ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例2にて作製したセルロース誘導体膜を用いた以外は、実施例8と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量0.698mAh、1サイクル目の充放電効率73.2%となった。

[実施例 10] 二次電池 3

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 2 にて作製したオキシアルキレン分岐型ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 5 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.703 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.6 % となっ

10 [実施例 11] 二次電池 4

〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 3 にて作製したシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体膜を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

15 〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.700 mAh、1 サイクル目の充放電効率 73.0 % となっ

[実施例 12] 二次電池 5

20 〈二次電池の作製〉

ポリウレタン樹脂膜の代わりに、実施例 4 にて作製したポリグリシドール誘導体を用いた以外は、実施例 8 と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.696 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.9 % となっ

25 [実施例 13] 二次電池 6

〈電解質用組成物溶液の作製〉

予め脱水処理されたポリエチレングリコールジメタクリレート（オ

キシレンユニット数=9) 100重量部と、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(オキシレンユニット数=2) 70. 15重量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート 8. 41重量部と、合成例6で得られたシアノ基置換一価炭化水素基含有ポリビニルアルコール誘導体 178. 56重量部とを混合し、この混合組成物 14. 5重量部に対し、実施例8で調整した電解液を 85重量部とアゾビスイソブチロニトリル 0. 5重量部を加えることにより電解質用組成物を調整した。

〈二次電池の作製〉

10 実施例8と同様に作製した正極と負極とを、それぞれ 11mmΦ、
12mmΦに切り取り、セルロースセパレータ(TF40-30 ニッポン高度紙工業(株)製)を 13mmΦに切り取り、上記で調整した電解質用組成物溶液に浸し、30分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と負極とを、電
15 解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55℃で2時間、80℃で0. 5時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

〈充放電試験〉

20 作製した二次電池について実施例8と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0. 692 mAh、1サイクル目の充放電効率 73. 1%となった。

[実施例14] 二次電池7

〈電解液の調整〉

25 電解液として合成例2で得られたイオン性液体 96重量部にトリフルオロメタン酸イミドリチウム 4重量部を溶解させ、それに対してビニレンカーボネート 10重量部を添加した溶液を調整した。

〈二次電池の作製〉

電解液として上記で調整した電解液を使用した以外は、実施例8と同様に二次電池を作成した。

〈充放電試験〉

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.708 mAh、1 サイクル目の充放電効率 75.5 % となつた。

5 [実施例 15] 二次電池 8

〈二次電池の作製〉

実施例 8 にて作製した正極を 11 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。さらに、実施例 1 で作製したポリウレタン樹脂膜を 13 mm φ に切り取り、実施例 8 で調整した電解液に 24 時間浸すことによって電解液を含浸させた。この電解液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解液を含浸させたポリウレタン樹脂膜を介して積層し外装ケースで密閉することにより、二次電池を作製した。

15 [実施例 15] 二次電池 8

作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結果、電池容量 0.695 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.7 % となつた。

[実施例 16] 二次電池 9

〈二次電池の作製〉

実施例 8 と同様に作製した正極を 11 mm φ に、セルロースセパレータ (TF 40-30 ニッポン高度紙工業 (株) 製) を 13 mm φ に切り取り、実施例 12 と同様に調整した電解質用組成物溶液に浸し、30 分間減圧することにより液を含浸させた。上記で電解質用組成物溶液を含浸させた正極と 12 mm φ の円板状に打ち抜いたリチウム金属を、電解質用組成物溶液を含浸させたセパレータを介して積層し外装ケースで密閉し、その後 55 °C で 2 時間、80 °C で 0.5 時間加熱しゲル化させ、二次電池を作製した。

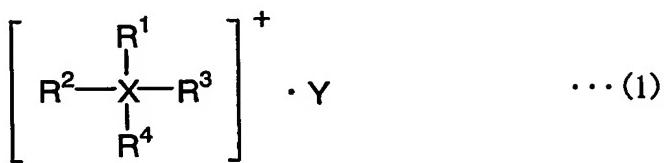
〈充放電試験〉

30 作製した二次電池について実施例 8 と同様の充放電試験を行った結

果、電池容量 0.688 mAh、1 サイクル目の充放電効率 72.2 % となった。

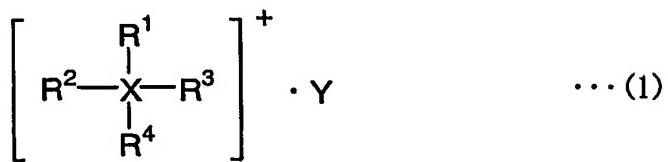
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、イオン導電性高分子とを含んでなることを特徴とする非水電解質。



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n-で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

2. 下記一般式(1)で示され、50℃以下で液体であるイオン性液体と、分子内に反応性二重結合を有する化合物と、イオン導電性高分子とを含む組成物を固化させてなることを特徴とする非水電解質。



[式中、R¹～R⁴は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、またはR' - O - (CH₂)_n-で表されるアルコキシアルキル基(R'はメチル基またはエチル基を示し、nは1～4の整数である。)を示し、これらR¹、R²、R³およびR⁴のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、R¹～R⁴の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

3. リチウム塩を含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の非水電解質。

4. 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 または LiCF_3CO_2 であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の非水電解質。
5. 前記イオン導電性高分子が、非結晶の高分子であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の非水電解質。
6. 前記イオン導電性高分子の25°C、1MHzにおける比誘電率が5～50であることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の非水電解質。
7. 前記イオン導電性高分子が、熱可塑性ポリウレタン樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
8. 前記イオン導電性高分子が、ヒドロキシアルキル多糖類またはヒドロキシアルキル多糖類誘導体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
- 15 9. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
- 20



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

10. 前記イオン導電性高分子が、下記一般式(2)で示されるポリビニルアルコール単位を有し、該ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が、シアノ基置換一価炭化水素基で置換されてなる平均重合度20以上の高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。
- 25



(式中、nは20～10,000の数を示す。)

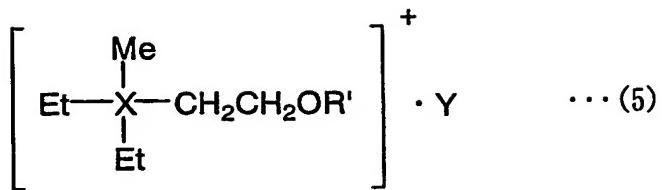
11. 前記イオン導電性高分子が、下記式(3)で示される単位と下記式(4)で示される単位とを有し、分子鎖末端の10%以上が、ハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、R⁵CO—基(式中、R⁵は非置換または置換一価炭化水素基を示す。)、R⁵Si₃—基(R⁵は前記と同じ。)、アミノ基、アルキルアミノ基、H(O R⁶)_m—基(R⁶は炭素数2～4のアルキレン基、mは1～100の整数を示す。)、およびリン原子含有基から選ばれる1種または2種以上の基で封鎖された高分子化合物であることを特徴とする請求の範囲
10 第1項から第6項のいずれか1項に記載の非水電解質。



12. 前記イオン性液体が、25℃以下で液体であることを特徴とする請求の範囲第1項から第11項のいずれか1項に記載の非水電解質。

13. 前記Xが、窒素原子、R'がメチル基、nが2であることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。
15

14. 前記イオン性液体が、下記一般式(5)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項から第12項のいずれか1項に記載の非水電解質。



[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

5 15. 前記Yが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、または CF_3CO_2^- であることを特徴とする請求の範囲第1項から第14項のいずれか1項に記載の非水電解質。

16. 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された電気二重層キャパシタであって、

前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

17. リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料または金属リチウムを含む負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、非水電解質とを備えて構成された非水電解質二次電池であって、

前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第15項のいずれか1項に記載の非水電解質であることを特徴とする非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48, H01G9/058,
H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48, H01G9/058,
H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-220147 A (Yuasa Corp.), 09 August, 1994 (09.08.94), (Family: none)	1-17
A	EP 0657896 A1 (XEROX CORP.), 14 June, 1995 (14.06.95), & JP 7-238219 A & US 5454980 A	1-17
A	JP 11-86905 A (Toshiba Corp.), 30 March, 1999 (30.03.99), (Family: none)	1-17
A	EP 1089305 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 April, 2001 (04.04.01), & JP 2001-167630 A	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2003 (17.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11978

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1075005 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 February, 2001 (07.02.01), & JP 2001-256828 A & US 6376765 B1	1-17
P,A	JP 2003-86470 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 20 March, 2003 (20.03.03), (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48,
H01G 9/058, H01G 9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' H01B1/06, H01M10/40, C07C217/08, C07C311/48,
H01G 9/058, H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 6-220147 A(株式会社ユアサコーポレーション)1994.08.09(ファミリーなし)	1~17
A	EP 0657896 A1(XEROX CORPORATION)1995.06.14 & JP 7-238219 A & US 5454980 A	1~17
A	JP 11-86905 A(株式会社東芝)1999.03.30(ファミリーなし)	1~17
A	EP 1089305 A2(Fuji Photo Film Co., Ltd.)2001.04.04 & JP 2001-167630 A	1~17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.12.03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

小川 進



4 X 8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1075005 A2(FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2001.02.07 & JP 2001-256828 A & US 6376765 B1	1~17
P, A	JP 2003-86470 A(日清紡績株式会社) 2003.03.20(ファミリーなし)	1~17